Über einige N-Chlorphosphine der aliphatischen secundären Amine

von Theodor Schalhorn

Carl Hinstorffs
Buchdruckerei
Rostock • 1899

Über einige N-Chlorphosphine
der
aliphatischen secundären Amine.

Inaugural-Dissertation
der
Hohen philosophischen Fakultät
der Universität zu Rostock
zur Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt
von
Theodor Schalhorn
aus Berlin.

ACAD.
LUGD.BAT.
GIBL.

Rostock.
Carl Hinstorffs Buchdruckerei.
1899.

Referent: Herr Prof. Dr. A. Michaelis

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552723_0058

Einleitung.

In neuerer Zeit wurde von A. Michaelis an der Hand des periodischen Systems der Nachweis erbracht, dass sich anorganische Radikale aus fast allen Reihen des periodischen Systems in die secundären aliphatischen Amine an Stelle des Iminwasserstoffs einführen lassen.

Die am längsten bekannten derartigen Verbindungen sind die von Geuther[1] entdeckten Nitrosamine.

Durch Destillation einer neutralen Lösung von einem Diaethylaminsalz mit konzentrierter Kaliumnitritlösung stellte er das Diaethylnitrosamin $(C_2H_5)_2NO.N$ dar, welches später auch von Frauchimont[2] und Romburgh[3] durch Erhitzen von Diaethylaminnitrat erhalten wurde.

Renouf[4] erhielt bald darauf das Nitrosodimethylamin $(CH_3)_2N.NO$, Siersch[5] das Nitrosodipropylamin $(C_3H_7)_2N.NO$ und Ladenburg[6] das Nitrosodibutylamin $(C_4H_9)_2N.NO$.

---

[1]) Jahresber. f. Fortschr. d. Chemie 1871, 695. Ann. 128, 151.
[2]) Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 2, 95.
[3]) ebenda 5, 249.
[4]) Ber. 13, 2770.
[5]) Ann. 144, 144.
[6]) Ber. 12, 949.

Nitroderivate der sekundären aliphatischen Amine sind zuerst von Franchimont erhalten worden. Es waren dies das Nitrodimethylamin[1] $(CH_3)_2N.NO_2$ und das Nitrodiaethylamin[2] $(C_2H_5)_2N.NO_2$. Thomas[3] stellte darauf das Nitrodipropylamin $(C_3H_7)_2N.NO_2$ dar.

In diesen Verbindungen ist es der Stickstoff, ein Element der fünften Reihe des periodischen Systems, der leicht in Form der Radikale NO und NO_2 den Iminwasserstoff substituiert. Auch die Dialkylhydrazine wie $(CH_3)_2N.NH_2$ und $(C_2H_5)_2N.NH_2$ lassen sich hier als Beispiel anführen.

Durch Einführung der Reste $POCl_2$, $PSCl_2$ und $AsCl_2$ stellten A. Michaelis[4] und K. Luxembourg fest, dass sich der Iminwasserstoff auch durch anorganische Radikale ersetzen lässt, welche andere Elemente der fünften Reihe enthalten.

Durch Einsetzen des Restes $POCl_2$ entstanden die N-Oxychlorphosphine (Gmeiner[5]), des Restes $PSCl_2$ die N-Sulfochlorphosphine (Hülsberg[6]) und des Restes $AsCl_2$ die N-Chlorarsine[7].

Verbindungen, die sich durch Substitution des Iminwasserstoffs durch Elemente der siebenten Reihe ableiten lassen, sind auch schon längere Zeit bekannt.

---

[1]) Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas. 2, 123.
[2]) ebenda 6, 149.
[3]) ebenda 9, 79.
[4]) Ber. 28, 165.
[5]) desgl. 29, 712.
[6]) „ 29, 713.
[7]) „ 29, 714.

So gelang es Wurtz[1] durch Behandlung der salzsauren Salze der betreffenden Amine mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium das Dipropylchloramin[2] $(C_3H_7)_2N.Cl$, Diisobutylchloramin[3] $(C_4H_9)_2N.Cl$ und das Diamylchloramin[4] $(C_5H_{11})_2N.Cl$ darzustellen. Raschig[5] erhielt das Dimethyljodamin $(CH_3)_2N.J$ indem er salzsaures Dimethylamin mit einer Lösung von Jod in Jodkalium versetzte und dann mit Kalilauge behandelte.

Von den Elementen der sechsten Gruppe des periodischen Systems ist es der Schwefel, der in neuerer Zeit von A Michaelis an Stelle des Iminwasserstoffs substituiert worden ist.

A. Michaelis[6] und M. Schultz stellten die Sulfide und Disulfide dar, zum Beispiel das N-Thiodiaethylamin $[(C_2H_5)_2N]_2:S$, N-dithiodimethylamin $[(CH_3)_2N]_2:S_2$ und das N-Dithiodiaethylamin, $[(C_2H_5)_2N]_2:S_2$.

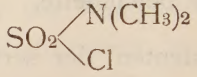
Das N-Thiodiaethylamin, welches von F. Lengfeld und J. Stieglitz[7] beschrieben worden ist, wurde zu gleicher Zeit von A. Michaelis[8] durch Einwirkung von vier Molekülen Diaethylamin auf ein Molekül zweifach Chlorschwefel erhalten.

---

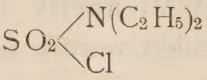
[1]) Bull. de la societé chim. II. 26, 188.
[2]) „ „ „ „ „ II. 26, 188.
[3]) „ „ „ „ „ III. 7, 545.
[4]) „ „ „ „ „ III. 3, 689.
[5]) Ann. 230, 223.
[6]) Ber. 28, 165.
[7]) „ 28, 1016 und 575.
[8]) „ 28, 1016.

Durch Eintragen von einem Molekül einfach Chlorschwefel in eine ätherische Lösung von vier Molekülen der betreffenden Amine erhält man die oben angeführten Dithioverbindungen.

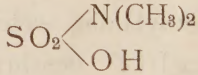
R. Behrend[1] führte die Radikale der Schwefelsäure und des Sulfurylchlorids in die genannten Amine ein. Er stellte das Dimethylamidosulfurylchlorid



und das Diaethylamidosulfurylchlorid[2]



dar, indem er das Sulfurylchlorid auf die salzsauren Salze der betreffenden Amine einwirken liess. Durch Kochen mit Wasser erhielt er aus diesen Verbindungen die betreffenden Sulfaminsäuren zum Beispiel die Dimethylsufaminsäure[3]



Durch direkte Einwirkung von Sulfurylchlorid auf die freien Amine erhielt er das Tetramethylsulfamid[4] $[(CH_3)_2N]_2:SO_2$ und das Tetraaethylsulfamid[5]. Auch das von A. Michaelis und Schindler[6] dargestellte N-Thionyldiaethylamin

---

[1]) Ber. 14, 1810 b.
[2]) „ 15, 1612 b und 14, 1810 b.
[3]) „ 15, 1631.
[4]) „ 14, 722.
[5]) Annal. 222, 116—136.
[6]) Diss. Rostock, 1896.

$[(C_2H_5)_2N]_2:SO$ durch Eintragen von einem Molekül Thionylchlorid in vier Moleküle Diaethylamin erhältlich, gehört hierher.

Die von A. Michaelis[1] und Jerwitz durch Eintritt des Restes $SiCl_3$ für das Iminwasserstoffatom dargestellten N-Chlorsilicine $R_2N.SiCl_3$ bilden ein Beispiel für die Einführung eines Elementes der vierten Gruppe und die von A. Michaelis[2] und Hillringhaus dargestellten N-Chlorborine R_2NBCl_2 ein solches für die dritte Gruppe des periodischen Systems. Am schwersten kann man die Elemente der zweiten und ersten Gruppe, die ausschliesslich Metalle enthalten, in die aliphatischen secundären Amine einführen.

Es lassen sich also Elemente fast aller Gruppen des periodischen Systems entweder als solche oder in Form von Radicalen für den Iminwasserstoff substituieren.

Mir wurde die Aufgabe gestellt, die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die sekundären aliphatischen Amine zu untersuchen. Um in der Bezeichnung der zu besprechenden Verbindungen einheitliche Namen herbeizuführen, hat A. Michaelis[3] diejenigen Verbindungen, bei denen die Reste PCl_2, $POCl_2$, $PSCl_2$ an Kohlenstoff gebunden sind, Chlor-Oxychlor- und Sulfochlorphosphine, diejenigen jedoch, bei welchen obengenannte Reste an Stickstoff gebunden sind, N-chlor-, N-oxychlor-, N-sulfochlorphosphine genannt. Je nach der Substitution von

[1]) Ber. 29, 714.
[2]) Ber. 29, 715.
[3]) Ann. 260, 1.

einem oder zwei Chloratomen des Phosphortrichlorids erhält man primäre oder sekundäre N-Chlorphosphine. Werden alle drei Chloratome substituiert, so erhält man N-Phosphine.

Durch direkte Einwirkung des Phosphortrichlorids auf die sekundären aliphatischen Amine entstehen stets nur die primären Verbindungen.

Eine sekundäre Verbindung respektive ein N-Phosphin mit nur aliphatischen Radikalen zu erhalten, ist mir nicht gelungen, dagegen erhielt ich aus dem primären Diisobutyl-n-chlorphosphin durch Piperidin ein Phosphin, welches sich jedoch nur in Form des krystallisierten Jodmethylats isolieren liess

$$(C_4H_9)_2:N-P\begin{matrix}-N.C_5H_{10}\\-N.C_5H_{10}\end{matrix}\\ \wedge\\ J\ \ CH_3$$

Alle Versuche von Substitutionen durch andere als die beiden Piperidinreste schlugen fehl.

Die N-Chlorphosphine sind mit Ausnahme der festen Diisobutylverbindung lichtbrechende Flüssigkeiten, die an der Luft rauchen und sich durch deren Feuchtigkeit, noch leichter durch Wasser unter Bildung von salzsaurem Amin zersetzen.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Diaethylamin.

Diaethylamin N-chlorphosphin

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!N\!-\!P\!<\!\!\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$$

Ein Vorversuch, den ich durch einfaches Mischen beider Verbindungen im Reagenzglase anstellte, zeigte mir, dass beide Körper äusserst heftig auf einander einwirken. Bei grösseren Mengen ist die entstehende Wärmeentwickelung so stark, dass Entzündung und dadurch eine totale Zersetzung eintritt. Eine Mässigung der Reaktion durch Zusatz von Aether ist nicht zu empfehlen, da hierdurch die Ausbeute beeinträchtigt wird.

Am zweckmässigsten verfährt man zur Darstellung des Diaethylamin-N-chlorphosphins in folgender Weise. Zwei Moleküle (10 g) Diaethylamin werden aus einem Scheidetrichter tropfenweise unter starker Abkühlung zu etwas mehr als einem Molekül (berechnet 9,4 angewandt 10,5 g) Phosphortrichlorid hinzugefügt.

Nach Zubringen der ersten Tropfen von Diaethylamin trat sofort unter Erwärmung die Auscheidung von salzsaurem Amin ein, dessen Menge sich im Verlaufe der Reaktion so vermehrte, dass sie dem Reaktionsprodukt eine breiige Consistenz verlieh.

Nach dem Erkalten wurde die breiige Masse mit einem Glasstabe gut umgerührt, um die Reaktion vollends zubeenden, das Ganze nun mit wasserfreiem Aether aufgenommen, in einen Kolben gespült und gut verschlossen zwölf Stunden bei Seite gestellt. Das in Aether unlösliche salzsaure Amin wurde von dem löslichen N-Chlorphosphin möglichst schnell abfiltriert und mehrmals mit Aether ausgewaschen. Vom trüben Filtrat wurde der Aether durch Destillation auf dem Wasserbade entfernt, wobei gleich der grösste Teil des im Ueberschuss angewandten Phosphortrichlorids mit überging. Im Kolben hinterblieb eine dicke braune Flüssigkeit.

Dieselbe wurde, um einer Zersetzung möglichst vorzubeugen, der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen unter Anwendung eines Kapillarrohres und kleinen Kühlers. Zu Anfang der Destillation gingen einige Tropfen einer wasserhellen Flüssigkeit über, die sich bei der Untersuchung als unverändertes Phosphortrichlorid herausstellten.

Die Temperatur stieg dann schnell auf 72 bis 75° C. Das Manometer zeigte 14 mm Druck.

Jetzt ging ziemlich konstant eine klare wasserhelle Flüssigkeit in die gewechselte Vorlage über. Im Kolben hinterblieb eine braune zähe Masse.

Die Flüssigkeit ergab sich wie die Analyse zeigt als das gewünschte N-Chlorphosphin.

Verbrennung:

0,150 g angewandter Substanz ergaben 0,0780 g H_2O und 0,1501 g CO_2 entsprechend einem Gehalte von 5,77 % H und 27,29 % C.

Stickstoffbestimmung:

nach der Methode von Kjeldahl durch Zerstören der Substanz mit cc. Schwefelsäure und Quecksilberoxyd als NH_3 bestimmt.

0,6535 g Substanz ergab 0,053037 g N, entsprechend einem Gehalte von 8,11 % N.

Chlorbestimmung:

Die Zersetzung der Substanz zum Zwecke der Chlorbestimmung wird am besten durch chlorfreie Natronlauge bewirkt. (1 u. 2) Die Zersetzung geht unter Wärmeentwickelung anfangs sehr heftig vor sich,so dass man gut thut, ein Druckfläschchen anzuwenden, in welchem man die Verbindung unter öfterem Umschütteln ungefähr zwölf Stunden stehen lässt und dann das Chlor durch salpetersaures Silber als Chlorsilber bestimmt.

0,6085 g Substanz ergaben 1,020 g AgCl, entsprechend einem Gehalte von 41,08 % Cl.

Phosphorbestimmung.

Dieselbe wurde in folgender Weise ausgeführt.

Die Substanz wurde wie bei der Chlorbestimmung mit Natronlauge in einem Druckfläschchen zersetzt, darauf mit Brom und Wasser behufs Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure in einer Schale auf dem Wasserbade erwärmt.

Nachdem das Brom verdampft worden, wurde die Phosphorsäure als Pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt.

0,9615 g Substanz ergaben 0,614 g $Mg_2P_2O_7$ entsprechend einem Gehalte von 17,78 % P.

Demnach ergiebt sich für $(C_2H_5)_2N.PCl_2$:

Gefunden:	Berechnet:
27,29 % C	27,58 % C
5,77 „ H	5,74 „ H
8,11 „ N	8,04 „ N
17,78 „ P	17,81 „ P
41,08 „ Cl	40,80 „ Cl.

Die Einwirkung des Phosphortrichlorids auf Diaethylamin war daher in folgender Weise vor sich gegangen:

$$2\,NH(C_2H_5)_2 + PCl_3 = PCl_2.N(C_2H_5)_2 + NH(C_2H_5)_2HCl.$$

Ich erhielt aus dreissig Gramm Diaethylamin und 33,0 g Phosphortrichlorid ungefähr 19,0 g Diaethylamin-N-chlorphosphin. Das spezifische Gewicht ist bei einer Temperatur von 15° C. 1,196.

Das reine N-Chlorphosphin lässt sich auch bei gewöhnlichem Luftdruck unzersetzt destillieren. Der Siedepunkt liegt bei 189° C.

Die N-Chlorphosphine der aliphatischen Amine verbinden sich sehr leicht mit Chlor, mit Schwefel und Sauerstoff. Die Chlorverbindung habe ich bei dem Diisobutylamin N-Chlorphosphin näher untersucht und bei dieser auch die Addition von Sauerstoff ausgeführt. Bei der Aethylverbindung stellte ich nur das Sulfid dar.

Einwirkung von Schwefel auf Diaethylamin-n-chlorphosphin.

Diaethylamin-n-sulfochlorphosphin.

$(C_2H_5)_2N.PSCl_2$.

Von A. Michaelis[1] und Hülsberg ist diese Verbindung durch Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Diaethylamin bereits erhalten worden.

Zur Ausführung des Versuchs schloss ich 5,0 g Diaethylamin N-chlorphosphin und 1,0 g Schwefel (etwas mehr als theoretisch berechnet) in ein Rohr ein und erhitzte dasselbe zehn Stunden lang im Schiessofen auf 130° C. Es resultierte eine dunkle flüssige Masse von kampherähnlichem Geruch. Dieselbe wurde mit Wasser herausgespült und mittelst eines starken Dampfstromes überdestilliert.

Das Destillat wurde mit Aether extrahiert, der Aether dann verjagt und der Rückstand über Kaliumkarbonat getrocknet. Die jetzt fast klare Flüssigkeit wurde der Destillation im Vakuum unterworfen. Bei 100—105° C. und 12 mm Druck ging eine klare, stark lichtbrechende, farblose Flüssigkeit über, die eigenartig nach Kampfer roch.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

Schwefelbestimmung:

0,3090 g Substanz ergaben 0,3507 g $BaSO_4$ entsprechend einem Gehalte von 15,56 % S.

Phosphorbestimmung:

0,2897 g Substanz ergaben 0,1559 g $Mg_2P_2O_7$ entsprechend einem Gehalte von 15,01 % P.

[1]) Ber. XXIX. 713.

Chlorbestimmung:

0,336 g Substanz ergaben 0,466 g AgCl entsprechend einem Gehalte von 34,40 % Cl.

Für $PSCl_2N(C_2H_5)_2$

Gefunden:	Berechnet:
15,01 % P	15,04 % P
15,56 „ S	15,53 „ S
34,40 „ Cl	34,46 „ Cl.

Demnach geht die Einwirkung nach folgender Gleichung vor sich:

$$(C_2H_5)_2N.P:Cl_2 + S = (C_2H_5)_2N.PSCl_2,$$

woraus ersichtlich, dass sich der Schwefel addiert.

Das spezifische Gewicht der Verbindung war bei 12° C. 1,114. In Aether, Benzol, Alkohol und Eisessig ist sie leicht löslich, in Wasser vollkommen unlöslich und beständig, so dass sie mit Wasserdämpfen unzersetzt destilliert werden konnte. Die Ausbeute betrug circa 80 %.

Einwirkung von Dipropylamin auf Phosphortrichlorid.

Dipropylamin-N-chlorphosphin.

$(C_3H_7)_2N.P:Cl_2$.

In analoger Weise wie man zum Diaethylamin-N-chlorphosphin gelangt, erhält man auch die Dipropylaminverbindung dieses N-Chlorphosphins.

Zu seiner Darstellung wurden 2 Moleküle (10,0 g) Dipropylamin mit 1 Molekül (berechnet 6,8 g, angewandt 8,0 g) Phosphortrichlorid in Wechselwirkung gebracht.

Auch hier fügte ich unter starker Abkühlung das Amin tropfenweise und das Gemisch beständig

umrührend hinzu. Das Reaktionsprodukt wurde mittelst wasserfreien Aethers in einen Kolben gespült und gut verschlossen zwölf Stunden stehen gelassen Das gebildete salzsaure Dipropylamin wurde abfiltriert und noch mehrmals, unter Kneten mit einem Glasstab, mit wasserfreiem Aether ausgewaschen. Von dem trüben Filtrat wurde der Aether im Wasserbade abdestilliert, wobei ein Teil des überschüssigen Phosphortrichlorids mit überging. Der Rückstand eine hellbraune Flüssigkeit wurde der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen.

Zuerst gingen die letzten Spuren von Aether und Phosphortrichlorid über. Bei 11 mm Druck und 95° C. (Oelbad 160°) siedete die Flüssigkeit konstant, es destillierte eine wasserhelle, klare Flüssigkeit über, welche sich laut folgender Analysen als die gewünschte Verbindung ergab.

Die Chlor- und Phosphorbestimmung wurde in gleicher Weise wie bei der Diaethylaminverbindung ausgeführt.

Chlorbestimmung:

0,6231 g Substanz ergaben 0,8796 g Ag Cl entsprechend einem Gehalte von 34,98 % Cl.

Phosphorbestimmung:

0,5100 g Substanz ergaben 0,2810 g $Mg_2P_2O_7$ entsprechend einem Gehalte von 15,37 % P.

Gefunden:	Berechnet:
34,98 % Cl	35,14 % Cl
15,37 „ P	15,34 „ P.

Das reine Dipropylamin N-chlorphosphin lässt sich auch, wie später festgestellt wurde, bei gewöhnlichem Luftdruck ohne Zersetzung destillieren. Der Siedepunkt liegt dann bei 220—223° C. Die Verbindung ist mit Aether, Alkohol und Benzol leicht und klar mischbar; schon durch geringe Spuren von Wasser wird sie zersetzt.

Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Diisobutylamin.

Diisobutyl-n-chlorphosphin

$(C_4H_9)_2N.P:Cl_2$.

Die Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Diisobutylamin geht nach folgender Gleichung von statten:

$$2(C_4H_9)_2N.H + PCl_3 = (C_4H_9)_2N.P:Cl_2 + (C_4H_9)_2NHHCl.$$

Zur Darstellung des Diisobutylamin-N-chlorphosphins wurden 2 Moleküle (10,0 g) Diisobutylamin mit etwas mehr als der berechneten Menge (7,0 g statt 5,3 g) Phosphortrichlorid in Arbeit genommen. Auch hier setzte ich das Amin tropfenweise dem Phosphortrichlorid unter starker Abkühlung hinzu.

Das mit einem Glasstabe gut durchgerührte Reaktionsprodukt wurde mit wasserfreiem Aether aufgenommen und gut verschlossen einen Tag stehen gelassen.

Das in reichlicher Menge abgeschiedene salzsaure Diisobutylamin wurde schnell mit Hülfe der Saugpumpe von der ätherischen N-Chlorphosphin-

lösung getrennt. Von der Lösung wurde der Aether und ein grosser Teil des überschüssigen Phosphortrichlorids durch Destillation im Wasserbade entfernt.

Im Kolben hinterblieb eine gelbbraune teilweise krystallinische Masse, die der fraktionierten Destillation im Vakuum mit Anwendung einer Kapillare unterworfen wurde. Da sich das leicht erstarrende Destillat in dem engen Rohr des Fraktionskolbens leicht festsetzt und dieses verstopft, wendet man zweckmässig Kolben mit angeblasener birnförmiger Vorlage nach Anschütz an, die durch Auffliessen von Wasser gekühlt wird.

Nachdem durch Durchsaugen von trockner Luft die angewärmte und daher jetzt flüssige Masse von den letzten Spuren des Phosphortrichlorids befreit war, siedete die ganze Masse konstant bei 116 bis 117° C. Es ging eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit über, die sich in dem abgekühlten birnförmigen Ansatz des Fraktionskolbens zu schönen weissen Krystallen verdichtete.

Dieselben nehmen jedoch sehr bald eine gelbliche, bei längerem Aufbewahren braune Farbe an.

Die Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, schmilzt jedoch schon durch Handwärme. In Aether, Alkohol und Benzol ist sie leicht löslich, durch Wasser tritt sofortige Zersetzung ein.

Ich erhielt aus 30,0 g Diisobutylamin und 21,0 g Phosphortrichlorid ungefähr 20,0 g Diisobutylamin-

N-chlorphosphin. Die Analyse wurde wie bei der Diaethylaminverbindung angegeben, ausgeführt und ergab folgende Resultate:

Chlorbestimmung:

0,5585 g Substanz ergaben 0,696 g AgCl entsprechend einem Gehalte von 30,79 % Cl.

Phosphorbestimmung:

0,6843 g Substanz ergaben 0,3233 g $Mg_2P_2O_7$ entsprechend einem Gehalte von 13,15 % P.

Stickstoffbestimmung:

0,6314 g Substanz ergaben 0,037585 g N entsprechend einem Gehalte von 5,95 % N.

Verbrennung:

0,626 g Substanz ergaben 0,975 g CO_2 und 0,439 g H_2O entsprechend einem Gehalte von 41,46 % C und 7,78 % H.

Zusammenstellung für $(C_4H_9)_2N.P:Cl_2$.

Gefunden	Berechnet:
30,79 % Cl	30,87 % Cl
13,15 „ P	13,47 „ P
5,95 „ N	6,08 „ N
41,46 „ C	41,73 „ C
7,78 „ H	7,82 „ H.

Verhalten des Diisobutyl-N-chlorphosphin zu Chlor.

Diisobutyl-N-tetrachlorphosphin.

$(C_4H_9)_2N.PCl_4$.

8,0 g Diisobutylamin-N-chlorphosphin wurden in 50,0 g wasserfreiem Aether gelöst. In diese Lösung die sich in einem trocknen mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Kolben befand, wurde reines gut getrocknetes Chlorgas eingeleitet.

Hierbei erhitzte sich die ätherische Lösung in kurzer Zeit so stark, dass das N-Chlorphospin sich unter Feuererscheinung zersetzte und schwarz färbte.

Ein zweiter Versuch, bei welchem die ätherische Lösung durch eine Kältemischung stark abgekühlt wurde, zeigte nach etwas längerer Zeit dieselbe Zersetzung.

Ein dritter Versuch, bei welchem statt Aether wasserfreier Petroläther, also ein sauerstoffreies Lösungsmittel angewandt wurde, führte zum Ziel.

Zur Ausführung wurden 5,0 g Diisobutylamin-N-chlorphosphin in 50,0 g wasserfreiem Petroläther gelöst. In diese Lösung, die sich in einem mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Kolben befand, wurde unter sehr starker Abkühlung langsam reines trocknes Chlorgas eingeleitet.

Nach zweistündigem Einleiten hatte sich eine rein weisse krystallinische Masse ausgeschieden. Der Petroläther wurde so weit abgegossen, dass die Krystalle noch von ihm benetzt blieben und sofort durch neuen ersetzt, was mehrmals geschah, um auf diese Weise noch mechanisch anhängendes Chlor zu entfernen.

Eine Analyse lässt sich von dem Reaktionsprodukt nicht machen, da es an die Luft gebracht, sofort Wasser anzieht und zerfliesst.

Bringt man die ausgeschiedenen Krystalle mit Wasser zusammen, tritt sofort unter Zischen eine sehr heftige Reaktion ein. Das Wasser wird milchich trübe und es scheidet sich eine ölige Substanz ab, die beim Umrühren sehr bald krystallinisch erstarrt. Diese Krystalle wurden aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Der Geruch derselben war stark campherartig, der Schmelzpunkt lag bei 53° C. In Aether, Benzol und Alkohol ist die Verbindung leicht löslich, in kaltem Wasser vollständig unlöslich. In warmem Wasser schmilzt sie und setzt sich als gelbes Oel zu Boden.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Chorbestimmung:

0,1767 g Substanz ergaben 0,2087 g AgCl entsprechend einem Gehalte von 28,80 % Cl.

Phosphorbestimmung:

0,1361 g angewandte Substanz ergaben 0,0624 g $Mg_2P_2O_7$ ensprechend einem Gehalte von 12,71 % P.

Verbrennung:

0,3699 g Substanz ergaben 0,2494 g H_2O und 0,5309 g CO_2 entsprechend einem Gehalte von 7,49 % H und 39,14 % C.

Zusammenstellung für $POCl_2.N(C_4H_9)_2$.

Gefunden:	Berechnet:
39,14 % C	39,02 % C
7,49 „ H	7,32 „ H
28,80 „ Cl	28,86 „ Cl
12,71 „ P	12,60 „ P.

Beim Mischen von $(C_4H_9)_2N.PCl_4$ mit Wasser tritt demnach folgende Reaktion ein:

$$(C_4H_9)_2N.PCl_4 + H_2O = 2HCl + (C_4H_9)_2N.POCl_2.$$

Es bildet sich also das von A. Michaelis[1] und Gmeiner bereits durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Diisobutylamin dargestellte Diisobutylamin-N-oxychlorphosphin, was durch die Analysen, den Schmelzpunkt, sowie durch die gleichen andern Eigenschaften bewiesen ist.

Verhalten des Diisobutylamin-N-chlorphosphin zu Schwefel.

Diisobutylamin-N-sulfochlorphosphin.

$$(C_4H_9)_2N.P\begin{matrix}S\\Cl_2\end{matrix}$$

Die Darstellung dieses N-Sulfochlorphosphins vollzieht sich nach der Gleichung:

$$(C_4H_9)_2N.PCl_2 + S = (C_4H_9)_2NPSCl_2.$$

Dieser Bildungsweise gemäss schloss ich die theoretisch berechneten Mengen 5,0 g N-Chlorphosphin und 2,0 g Schwefel in ein Rohr ein und erhitzte das Gemisch im Schiessofen auf 130—140° C. zehn Stunden lang. Es resultierte eine dickflüssige, braune teilweise krystallinische Masse, die bis auf einen kleinen Rückstand, der von dem über-

[1]) Berichte 29, Seite 712.

schüssigen Schwefel herrührte, in Aether löslich war. Die ätherische Lösung wurde mehrmals filtriert und dann der Aether abdestilliert. Es hinterblieben gelbe krystallinische Blättchen. Dieselben wurden so oft aus heissem Eisessig umkrystallisiert bis sie rein weiss aussahen.

Sie schmolzen bei 36—37° C. und lösten sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol und heissem Eisessig, in kaltem Eisessig und Wasser waren sie vollkommen unlöslich. In heissem Wasser schmolzen die Krystalle zu einem gelblichen Oel, welches nach längerem Stehen wieder zu einer weissen Krystallmasse erstarrte.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Schwefelbestimmung:

0,1045 g Substanz ergab 0,930 g $BaSO_4$ entsprechend einem Gehalte von 12,15 % S.

Phosphorbestimmung:

0,17103 g Substanz ergab 0,0720 $Mg_2P_2O_7$ entsprechend einem Gehalte von 11,69 % P.

Zusammenstellung für $(C_4H_9)_2N.PSCl_2$.

Gefunden:	Berechnet:
12,15 % S	12,21 % S
11,69 „ P	11,83 „ P.

Verhalten des Diisobutylamin-N-chlorphosphin zu Selen.

Da sich, wie die vorher angegebene Verbindung beweist, Schwefel sehr leicht mit den N-Chlor-

phosphinen verbindet, respektive anlagert, indem der Phosphor aus der Dreiwertigkeit in die Fünfwertigkeit übergeht, lag die Annahme sehr nahe, dass sich das Selen ebenso verhalten würde.

Diesbezügliche Versuche führten jedoch nicht zu dem gewünschten Resultat.

Zur Ausführung des Versuchs schloss ich ganz analog der Schwefelverbindung fein gepulvertes Selen in äquimolekularer Menge mit Diisobutylamin-N-chlorphosphin in ein Rohr ein, welches 10 — 12 Stunden auf 130° im Schiessofen erhitzt wurde. Es resultierte eine dicke, braune Masse, die sich teilweise in Aether löste. Das unlösliche, ein amorphes Pulver, bestand aus in Schwefelkohlenstoff löslichem amorphen Selen. Der in Aether lösliche Teil enthielt zersetztes N-Chlorphosphin, dem noch geringe Mengen von Selen, welches vom Filter durchgelassen war, beigemengt waren.

Ein zweiter Versuch, bei dem die Temperatur im Schiessofen auf 165° erhöht wurde, zeigte eine völlige Zersetzung des N-Chlorphosphins und ebenso eine Abscheidung amorphen Selens.

Die Chlorphosphine verhalten sich also gegen Selen wie das Phosphortrichlorid,[1] das sich ebenfalls nicht mit dem Selen verbindet, während sich das Triphenylphosphin $(C_6H_5)_3P$ leicht mit Selen zu $(C_6H_5)_3PSe$[1] vereinigen lässt.

---

[1]) Michaelis und Soden 229. 308 An. d. Ch.

Versuche zur Darstellung des sekundären Diisobutylamin-N-monochlorphosphins.

$$(C_4H_9)_2N.P\begin{matrix}Cl\\ \diagup\\ \diagdown\\ -N(C_4H_9)_2\end{matrix}.$$

Um zu dem sekundären N-Chlorphosphin des Diisobutylamin zu gelangen, setzte ich zu einer ätherischen Lösung von einem Molekül (10,0 g) primären Diisobutylamin-N-Chlorphosphin langsam zwei Moleküle (11,2 g) Diisobutylamin hinzu.

Es schied sich sofort salzsaures Diisobutylamin aus, welches abfiltriert wurde. Die ätherische Lösung wurde nun 10 Stunden am Rückflusskühler erhitzt; während des Erhitzens schieden sich weitere Mengen salzsauren Salzes ab, die, um ein zu heftiges Stossen der Flüssigkeit zu verhindern, von Zeit zu Zeit entfernt wurden. Als sich kein salzsaures Salz mehr abschied, wurde von der klaren Lösung der Aether abdestillirt.

Es hinterblieb eine zähe, gelbliche Masse, die noch stark nach Amin roch. Dieselbe war in Aether, Chloroform, Benzol und Alkohol leicht löslich in Wasser dagegen unlöslich.

Aus derselben einen einheitlichen Körper zu erhalten ist mir nicht gelungen. Die Analysen der Substanz zeigten untereinander vollkommen verschiedene Resultate.

Bei dem Versuche die Masse im Vacuum zu fractionieren, trat alsbald Zersetzung und Abscheidung von Diisobutylamin ein.

Weitere Versuche mit anderen Lösungsmitteln von höherem Siedepunkt, sowie ein längeres Erhitzen

am Rückflusskühler (bis 48 Stunden) führten auch nicht zum Ziel.

Versuche in dem Diisobutylamin-N-chlorphosphin ein Atom Chlor durch einen Anilin- oder Piperidinrest zu ersetzen blieben auch erfolglos.

Versuche zur Darstellung eines tertiären Diisobutylamin-N-phosphins.

$$(C_4H_9)_2N.P\begin{matrix}N(C_4H_9)_2\\N(C_4H_9)_2\end{matrix}$$

Der Versuch wurde genau in derselben Weise ausgeführt, wie oben angegeben.

Der Formel gemäss, wurden auf ein Molekül (10,0 g) N-Chlorphosphin vier Moleküle (22,2 g) Diisobutylamin zur Anwendung gebracht.

$$(C_4H_9)_2NPCl_2 + 4(C_4H_9)_2NH = 2(C_4H_9)_2NH.HCl + (C_4H_9)_2N.P\begin{matrix}.N(C_4H_9)_2\\.N(C_4H_9)_2\end{matrix}$$

Es resultierte wieder eine zähe, gelbe Masse, die sich ebenso wie die vorige verhielt und daher sich nicht weiter verarbeiten liess. Auch ein Versuch durch Zusatz von Jodmethyl und weiteres Erhitzen am Rükflusskühler ein Tridiisobutylaminmethylphosphoniumjodid zu erhalten war ergebnislos.

Das Jodmethyl wirkte garnicht darauf ein.

Die bereits erfolgte Darstellung einer Tripiperidverbindung und der entsprechenden Phosphoniumverbindung[1] hat jedenfalls ihren Grund in der stärkeren Reaktionsfähigkeit des Piperidins.

---

[1]) Berichte XXIX. 2205.

Versuche zur Darstellung eines gemischten tertiären N-phosphins aus dem Diisobutylamin-N-Chlorphosphin.

Ich liess wie oben beschrieben vier Moleküle Anilin auf ein Molekül Diisobutylamin-N-chlorphosphin einwirken. Das Erhitzen am Rückflusskühler wurde so lange fortgesetzt (38 Stunden) bis sich kein salzsaures Salz mehr abschied. Die klare ätherische Lösung wurde dann vom Aether durch Destillation befreit.

Es hinterblieb wieder eine zähe, gelbe Masse, aus der ich keinen einheitlichen Körper gewinnen konnte.

Da ich auf diese Weise zu keinem Resultate gelangte, versuchte ich die Verbindung unter Anwendung eines anderen Ausgangsmaterials darzustellen.

A. Michaelis[1] und Schröder liessen staubtroknes salzsaures Anilin und Phosphortrichlorid in geeigneter Weise[2] auf einander einwirken und erhielten das Phosphazobenzolchlorid $C_6H_5N:P.Cl$.

Die Reaktion verlief nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5NH_2.HCl + PCl_3 = 3HCl + C_6H_5N:PCl$$

Es wurden also im Phosphortrichlorid zwei Chloratome durch den Anilinrest $C_6H_5N=$ ersetzt, drei Moleküle Salzsäure entwichen gasförmig.

Es lag daher der Gedanke nahe, dass die Einwirkung des salzsauren Anilins auf ein N-chlorphosphin in analoger Weise nach folgender Gleichung verlaufen würde:

[1]) Ber. 27 1, 491.
[2]) Ber. 27, 1, 497.

$$(C_4H_9)_2NPCl_2 + C_6H_5NH_2HCl = 3HCl + (C_4H_9)_2NP:NC_6H_5$$

Dieser Gleichung gemäss liess ich auf ein Molekül (5,0 g) Diisobutylamin-N-chlorphosphin ein Molekül reines, staubtrockenes, salzsaures Anilin (6,0 g) einwirken.

Beide Verbindungen wurden unter Zusatz von wasserfreiem Toluol 28 Stunden, vor Feuchtigkeit geschützt, am Rückflusskühler erhitzt, bis die anfangs lebhafte Salzsäure-Entwickelung aufhörte.

Die in der Wärme flüssige Masse schied beim Erkalten Krystalle ab, die sich als ein Gemisch von salzsaurem Diisobutylamin und salzsaurem Anilin erwiesen. Der flüssige Teil wurde vom salzsauren Salz abfiltriert und vom Toluol durch Destillation befreit. Es hinterblieb eine gelbe, zähe, harzige Masse, die in Aether, Benzol und Alkohol leicht löslich war.

Aus dieser Masse einen einheitlichen Körper zu erhalten, ist mir nicht gelungen.

Auch ein nach der oben zuerst angegebenen Weise ausgeführter Versuch, indem statt des Anilins das reaktionsfähigere Piperidin zur Anwendung kam, hatte denselben negativen Erfolg.

Versuche zur Darstellung eines gemischten Methyl-N-phosphoniumjodides.

Die wahren Phosphine verbinden sich leicht mit Alkyljodiden zu Phosphoniumverbindungen, ebenso

ist dies der Fall bei dem N-Phosphin des Piperidins, welches sich mit Jodmethyl zu Methyltripiperidinphosphoniumjodid[1] verbindet.

Da dieser Körper sehr beständig ist und seine Bildung sehr energisch vor sich geht, lag die Möglichkeit nahe, dass das Jodmethyl auf ein gemischtes tertiäres N-Phosphin auch einwirken würde. Da es mir nicht gelungen ist, ein solches gemischtes N-phosphin zu isolieren, versuchte ich dieses in Form eines Jodmethyl-N-phosphoniumjodids — abzuscheiden, was mir auch teilweise gelungen ist.

Zu diesem Zwecke löste ich die harzigen Reaktionsprodukte der Anilin- als auch der Piperidinverbindung in wasserfreiem Aether auf und fügte dann bei beiden die entsprechende Menge (je 1 Molekül) Jodmethyl hinzu.

Bei der Anilinverbindung zeigte sich weder in der Kälte noch beim Erwärmen am Rückflusskühler irgend welche Einwirkung.

Bei der Piperidinverbindung jedoch trat sofort eine lebhafte Reaktion unter starker Wärme-Entwickelung ein, die durch Erwärmen am Rückflusskühler zu Ende geführt wurde.

Es schied sich beim Erkalten eine spezifisch schwerere ölige Flüssigkeit ab, in welcher sich nach mehreren Tagen schöne weisse Krystalle bildeten, welche mit Aether gut abgewaschen und dann getrocknet wurden.

Dieselben schienen analysenrein zu sein.

[1]) Michaelis u. Louxemburg Ber. 29. 2208.

Es wurde zunächst eine Jodbestimmung ausgeführt.

0,3901 g Substanz ergaben 0,218 g AgJ entsprechend einem Gehalte von 30,19 % J und

0,4158 g Substanz ergaben 0,2301 g AgJ entsprechend einem Gehalte von 29,89 % J.

Berechnet 26,92 J.

Der Körper wurde, da bei den Analysen zu viel Jod gefunden worden war, mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisiert, wobei sich seine Krystallform änderte.

Jodbestimmung des aus heissem Wasser umkrystallisierten Körpers.

0,2915 g Substanz ergaben 0,1483 g AgJ entsprechend einem Gehalte von 27,44 % J.

Phosphorbestimmung.

0,5585 g Substanz ergaben 0,1400 g $Mg_2P_2O_7$ entsprechend einem Gehalte von 6,98 % P.

$$\text{Für } (C_4H_9)_2N.P\begin{matrix} CH_3 \\ \diagup NC_5H_{10} \\ J \diagdown NC_5H_{10} \end{matrix}$$

Gefunden	Berechnet
27,44 % J	26,92 % J
6,98 % P	6,62 % P

Das Jod wurde wie bei allen Phosphoniumjodiden durch direktes Ausfällen der angesäuerten Lösung mit Silbernitrat bestimmt.

Zur Phosphorbestimmung musste die Substanz im Sauerstoffstrome mit Kalk geglüht werden, beim Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure wurde stets zu wenig Phosphorsäure gefunden.

Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Diamylamin.

Diamylamin-N-chlorphosphin.

$(C_5H_{11})_2N.P.Cl_2$.

Zur Darstellung des Diamyl-N-chlorphosphins wurden zwei Moleküle Diamylamin und ein Molekül Phosphortrichlorid in Wechselwirkung gebracht.

Ich nahm in diesem Falle 10,0 g Amin und 5,0 g Phosphortrichlorid (etwas mehr als theoretisch berechnet).

Auch hier liess ich unter denselben Vorsichtsmassregeln wie bei der Darstellung der früher erwähnten N-Chlorphosphine das Amin tropfenweise unter Umrühren mit einem Glasstabe in das Phosphortrichlorid fliessen.

Nach beendigter Einwirkung wurde die breiige Masse mit wasserfreiem Aether aufgenommen und nach 24stündigem Stehen das in Aether unlösliche salzsaure Amin von dem löslichen N-Chlorphosphin durch Filtration getrennt.

Von der ätherischen Lösung wurde der Aether abdestilliert und der Rückstand der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen.

Zuerst gingen die letzten Spuren von Aether und überschüssigem Phosphortrichlorid über. Bei 8 mm Druck und 140° C ging konstant eine weisse, ölige, schnell sich gelb färbende Flüssigkeit über.

Diese war, wie die Analyse ergab, die gewünschte Verbindung.

Die Umsetzung hatte sich also nach folgender Gleichung vollzogen:

$$2(C_5H_{11})_2N.H + PCl_3 = (C_5H_{11})_2NH.HCl + (C_5H_{11})N.P:Cl_2$$

Die Chlor- und Phosphorbestimmungen wurden in derselben Weise ausgeführt wie bei dem Diaethylamin-n-chlorphosphin bereits angegeben.

Chlorbestimmung:

0,5511 g Substanz ergaben 0,6046 AgCl entsprechend einem Gehalte von 27,14% Cl.

Phosphorbestimmung:

0,5817 g Substanz ergaben 0,2478 g $Mg_2P_2O_7$ entsprechend einem Gehalte von 11,89% P.

Gefunden:	Berechnet:
11,89% P	12,01% P
27,14% Cl	27,51% Cl.

Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Piperidin.

Piperidin-N-chlorphosphin.

$C_5H_{10}N.PCl_2$.

10,0 g Piperidin wurden aus einem trockenen Scheidetrichter tropfenweise zu 18,0 g (berechnet 16,0 g) Phosphortrichorid unter beständigem Umrühren gebracht.

Da Piperidin bedeutend heftiger wie die anderen Amine reagiert, ist auf eine besonders gute Ab-

kühlung zu achten. Lässt man das Piperidin zu schnell zutropfen, tritt sofortige Zersetzung unter Feuererscheinung ein.

Nachdem das Reaktionsgemisch sich genügend abgekühlt hatte, wurde es mit Aether aufgenommen und blieb dann, um ein besseres Absetzen des salzsauren Piperidins zu bewirken, 24 Stunden gut verschlossen stehen.

Die ätherische Lösung des Piperidin-N-chlorphosphins wurde möglichst schnell vom in Aether unlöslichen salzsauren Piperidin befreit. Von dem Filtrat wurde der Aether abdestilliert und der Rückstand der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen.

Zuerst gingen die letzten Spuren von Aether über, dann der Rest des überschüssigen Phosphortrichlorids.

Bei 94—95° C. und 10 mm Druck ging konstant siedend eine farblose Flüssigkeit über, die sich durch die Analyse als die gesuchte Verbindung herausstellte.

Dieselbe ist in Aether, absolutem Alkohol, Benzol klar löslich, durch Zusatz auch nur geringer Mengen Wasser tritt Zersetzung ein.

Chlor- und Phosphorbestimmung wurden, wie bei dem Diaethylamin-N-chlorphosphin angegeben, ausgeführt.

Chlorbestimmung:

0,456 g Substanz ergaben 0,703 g AgCl entsprechend einem Gehalte von 37,93 % Cl.

Phosphorbestimmung:

0,347 g Substanz ergaben 0,2061 g $Mg_2P_2O_7$ entsprechend einem Gehalte von 16,57% P. Demnach ergiebt sich für C_5H_{10}:N.PCl_2.

Gefunden:	Berechnet:
37,93% Cl	38,17% Cl
16,57% P	16,66% P

Einwirkung von Phenol-O-chlorphosphin und Diphenol-O-chlorphosphin auf sekundäre aliphatische Amine.

Darstellung von Phenol-o-chlorphosphin und Diphenol-o-chlorphosphin.

Lässt man in der Weise, wie E. Noack,[1]) Anschütz und Emery[2]) angegeben, Phenol und Phosphortrichlorid auf einander einwirken, so erhält man folgende drei Substanzen neben einander:

1. Phenylphosphorigsäuredichlorid $C_6H_5O.PCl_2$,
2. Diphenylphosphorigsäurechlorid $(C_6H_5O)_2PCl$,
3. Triphenylphosphorige Säure $(C_6H_5O)_3:P$.

Diese drei Verbindungen lassen sich erst nach mehrmaligem Fraktionieren im Vacuum vollkommen trennen und rein darstellen.

Nach A. Michaelis[3]) kommen oben genannten Verbindungen folgende Namen zu:

$C_6H_5OPCl_2$ Phenol-O-chlorphosphin,
$(C_6H_5O)_2PCl$ Diphenol-O-chlorphosphin,
$(C_6H_5O)_3P$ Triphenol-O-phosphin.

---

[1]) Annalen 218. 85.
[2]) Annalen 239. 308.
[3]) Annalen 260. 1.

Dieselben sollen der einheitlichen Bezeichnung wegen in dieser Arbeit benutzt werden.

Je nach den angewandten Mengenverhältnissen entsteht der eine oder der andere Körper als Hauptprodukt.

Die Ausbeuten an Diphenol-O-chlorphosphin sind jedoch stets sehr klein. Zu einem besseren Resultate gelangt man, wenn man sich diese Verbindung nicht direkt aus Phenol und Phosphortrichlorid, sondern aus dem leichter in grösserer Menge rein zu erhaltenden Phenol-O-chlorphosphin darstellt.

Ich liess auf 49,0 g $C_6H_5OPCl_2$ 24,0 g C_6H_5OH am Rückflusskühler, der oben mit einem Chlorcalciumrohre verschlossen war, einwirken.

Die Reaktion tritt sofort unter starker Salzsäureentwickelung ein und muss durch schwaches Erwärmen beendigt werden.

Das entstehende Salzsäuregas wird, wie schon E. Noack angegeben, am besten durch einen Strom trockner Kohlensäure während der Reaktion verdrängt.

Die Einwirkung ist beendigt, sobald die Salzsäureentwickelung nachlässt. Das Reaktionsprodukt wurde nun mehrmals im Vacuum fraktioniert. Ich erhielt schliesslich eine bei 11 mm Druck und 172° C. konstant siedende Flüssigkeit, welche, wie die Analyse ergab, die gesuchte Verbindung war.

Die Ausbeute betrug ca. 40,0 g reines Diphenol-O-chlorphosphin.

Das primäre Phenol-O-chlorphosphin wurde nach der Vorschrift von Anschütz und Emery[1]) dargestellt, es siedet unter 11 mm Druck bei 90° C.

Einwirkung von Phenol-O-chlorphosphin auf Diisobutylamin.

Ich liess auf 5,0 g Phenol-O-chlorphosphin 13,3 g Diisobutylamin einwirken.

Obige Mengenverhältnisse wurden nach folgender Formel berechnet:

$$C_6H_5OPCl_2 + 4(C_4H_9)_2NH = 2(C_4H_9)_2NH.HCl + C_6H_5OP\begin{matrix}N(C_4H_9)_2\\N(C_4H_9)_2\end{matrix}$$

Beide Verbindungen liess ich in wasserfreiem Aether gelöst auf einander einwirken, da durch das reichliche Abscheiden von salzsaurem Salz die Reaktion sehr gehemmt wird.

Die Einwirkung trat sofort unter schwacher Erwärmung ein. Das salzsaure Salz wurde abfiltriert und die Lösung dann 4—5 Stunden am Rückflusskühler erhitzt.

Das hierbei noch weiter gebildete salzsaure Diisobutylamin wurde wieder entfernt und die ätherische Lösung noch 12 Stunden bei Seite gesetzt. Um etwa noch vorhandenes überschüssiges Amin — die Lösung roch noch nach Diisobutylamin — zu entfernen, wurde die ätherische Lösung mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt.

[1]) Annalen 239. 308.

Das noch vorhandene, unzersetzte Amin fiel sofort als salzsaures Diisobutylamin aus und wurde abfiltriert.

Von der ätherischen Lösung wurde der Aether abdestilliert, wobei eine gelbliche, ölige Flüssigkeit hinterblieb.

Dieselbe wurde der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen.

Zuerst destillierte noch der letzte Rest von Aether über und dann bei 12 mm Druck und 69° C. eine klare Flüssigkeit, die beim Abkühlen in Wasser fest wurde, bei gewöhnlicher Temperatur jedoch flüssig blieb. Dieselbe bestand aus mit Spuren von Amin verunreinigtem Phenol, das sich beim Erhitzen jedenfalls durch das Wasser der Salzsäure abgespalten hatte.

Deshalb wurde der Versuch mit grösseren Mengen — 7,5 g Phenol-O-chlorphosphin und 20,0 g Diisobutylamin — noch einmal wiederholt.

Das Erhitzen am Rückflusskühler wurde auf 12 Stunden ausgedehnt, der Zusatz von konzentrierter Salzsäure fiel fort.

Das dicke, gelbliche Oel, welches nach dem Abdestillieren des Aethers zurückblieb, roch noch stark nach Amin und enthielt auch noch Spuren von salzsaurem Salz.

Ohne dieselben zu entfernen, wurde das Oel direkt der fraktionierten Destillation im Vacuum unterworfen.

Bei 11 mm Druck und 50—60° C. ging eine wasserhelle Flüssigkeit über, die sich später als

Diisobutylamin erwies; bei weiterem Erhitzen auf etwa 100° C. trat vollständige Zersetzung ein, wobei sich der Rückstand im Kolben braun färbte und eine zähe, klebrige Masse darstellte.

Ein dritter Versuch, der genau wie der vorige ausgeführt wurde, führte zum Ziel.

Hierbei wurde das dicke, gelbliche Oel, um es von noch unzersetztem Diisobutylamin zu befreien, bei 11 mm Druck nur bis 70—75° C. erhitzt, bei welcher Temperatur alles Diisobutylamin übergegangen war.

Das Oel fing eben an, sich dunkler zu färben, so dass ich mit dem Erhitzen aufhörte, um eine Zersetzung zu vermeiden.

Da sich während des Erhitzens im Vacuum noch geringe Mengen salzsauren Diisobutylamins gebildet hatten, wurde das Oel in Aether gelöst und mehrmals filtriert, wodurch das in Aether unlösliche salzsaure Salz entfernt wurde. Der grösste Teil des Aethers wurde nun abdestilliert und die letzten Spuren desselben im erwärmten evacuierten Exsikkator verdampft.

Es hinterblieb ein hellgelbes in Wasser unlösliches, in Aether, Benzol und Alkohol leicht lösliches Oel.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Stickstoffbestimmung:

0,2739 g Substanz ergaben bei einem Barometerstand 769 mm und 20° C. 18 ccm Stickstoff, entsprechend einem Gehalte von (0,0205668 g N) 7,5% N.

Phosphorbestimmung:

0,426 g Substanz ergaben 0,1212 g $Mg_2P_2O_7$ entsprechend einem Gehalte von 7,9% P.

Demnach für die Verbindung

$$C_6H_5O.P\begin{matrix}N(C_4H_9)_2\\N(C_4H_9)_2\end{matrix}$$

Gefunden:	Berechnet:
7,5% N	7,36% N
7,9% P	8,10% P

Einwirkung von Diphenol-O-chlorphosphin auf Diisobutylamin.

$(C_6H_5O)_2:P.N(C_4H_9)_2$.

Zur Darstellung liess ich 7,5 g Diphenyl-o-chlorphosphin auf 5,4 g Diisobutylamin einwirken, also ein Molekül auf zwei Moleküle nach der Gleichung:

$$(C_6H_5O)_2P.Cl + 2(C_4H_9)_2NH = (C_4H_9)_2NHHCl + (C_6H_5O)_2P.N\begin{matrix}(C_4H_9)\\(C_4H_9)\end{matrix}$$

Beide Verbindungen wurden in wasserfreiem Aether gelöst und zusammengegossen.

Die Reaktion trat sofort unter Abscheidung von salzsaurem Salz und unter schwacher Erwärmung ein.

Das salzsaure Salz wurde abfiltriert und das Filtrat zur Vollendung der Reaktion 10 Stunden am Rückflusskühler erhitzt und dann 24 Stunden bei Seite gesetzt.

Es hatten sich wieder geringe Mengen salzsauren Salzes gebildet, die teilweise an den Wänden des Gefässes festsassen. Das salzsaure Salz wurde durch öfteres Filtrieren entfernt und der Aether abdestilliert. Es hinterblieb ein schwach gelbes Oel. Dieses wurde, um die letzten Spuren Aether und unzersetztes Amin zu entfernen, im Vacuum erhitzt. Es gingen zuerst einige Tropfen Aether über und dann bei 12 mm Druck und 50—60° C. einige Tropfen Diisobutylamin.

Die Temperatur wurde so weit erhöht, bis das Oel eben anfing, sich dunkler zu färben, was bei 85—90° C. eintrat. Das Oel wurde nun nochmals in Aether gelöst und dann der Aether wieder vollkommen verdampft.

Die Analyse ergab folgende auf die Verbindung $(C_6H_5O)_2P.N(C_4H_9)_2$ stimmende Zahlen:

Stickstoffbestimmung:

0,3576 g Substanz ergaben bei 20° C. und 761 mm Barometerstand 14 ccm elementaren Stickstoff = 0,0160398 g N, entsprechend einem Gehalte von 4,48% N,

und 0,408 g ergaben bei 20° und 767 mm Barometerstand 14,4 ccm = 0,016630 g N, entsprechend einem Gehalte von 4,07% N.

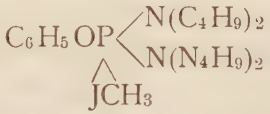
Phosphorbestimmung:

0,327 g angewandter Substanz ergaben 0,101 $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 8,62% P.

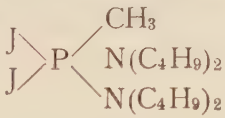
Demnach ist die Zusammenstellung für $(C_6H_5O)_2P.N(C_4H_9)_2$:

Gefunden:	Berechnet:
4,07% N	4,05% N
4,48% N	
8,62% P	8,98% P

Bei einem Versuche, der eben beschriebenen Verbindung Jodmethyl anzulagern, erhielt ich nicht das zu erwartende Reaktionsprodukt



sondern unter Abspaltung von Anisol $C_6H_5OCH_3$ ein Dijodid von der Zusammensetzung:



Zur Ausführung der Reaktion erhitzte ich 8,0 g

und 3 g Jodmethyl im Schiessofen 12 Stunden lang auf 180° C. Beim Herausnehmen zeigte es sich, dass sich die Verbindung total zersetzt hatte.

Derselbe Versuch wurde noch einmal wiederholt, das Schiessrohr jedoch 36 Stunden lang nur im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten zeigten sich in dem dickflüssigen Gemisch einige kleine nadelförmige Krystalle von braunroter Farbe. Das ganze Reaktionsprodukt wurde nun in Alkohol gelöst und filtriert.

Auf Zusatz von Aether schied sich sofort eine grössere Menge Krystalle ab, die noch einmal aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Es waren feine rotbraune Krystalle, die sich leicht in Alkohol, sehr schwer in Aether lösten. Durch Zusatz von Natronlauge wurden dieselben beim Erhitzen zersetzt. Der Schmelzpunkt lag bei 130—133° C. Die Ausbeute war sehr gering. Es konnten beide obengenannten Verbindungen entstanden sein.

Da die Prozentzahlen des Stickstoffs und Phosphors beider Verbindungen sehr nahe bei einander liegen, die des Kohlenstoffs und Jods jedoch sehr differieren, wurden die beiden zuletzt genannten Elemente quantitativ bestimmt. Ich erhielt so Zahlen die zur Formel des Dijodids führten.

Jodbestimmung:

Jod als Jodsilber durch direktes Ausfällen der angesäuerten Lösung durch salpetersaures Silber bestimmt:

0,1375 g angewandter Substanz ergaben 0,1151 g Ag J, entsprechend einem Gehalte von 45,30% J.

Jod durch Titration bestimmt:

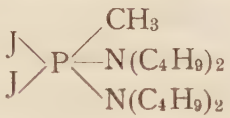
0,1115 g angewandter Substanz ergaben 0,04953 g Jod, entsprechend einem Gehalte von 44,4% J und

0,1672 g angewandter Substanz ergaben 0,07559 g Jod, entsprechend einem Gehalte von 45,20% J.

Kohlenwasserstoffbestimmung mit Vorlage einer Silberspirale im Rohr ausgeführt:

0,1282 g Substanz ergaben 0,1725 g CO_2 und 0,074 g H_2O, entsprechend einem Gehalte von 36,69% C und 6,5% H.

Demnach ergiebt sich die Zusammenstellung für



Berechnet:		Gefunden:		
		I	II	III
C	36,68 %	—	—	—
H	7,01 %	—	—	—
N	45,68 %	36,69	44,40	45,20

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die er mir während meiner Arbeit stets in reichem Masse zu teil werden liess.